

Ich bemerke noch, dass das Acetamid sich fast ebenso leicht wie Benzolsulfamid nitriren lässt. Die entstehende Verbindung ist aber in freiem Zustande recht unbeständig, sie wird sich aber wahrscheinlich in Form ihrer Salze leicht fassen lassen.

Freiburg i. B., im März 1892.

Universitätslaboratorium (Prof. Baumann).

**182. C. Liebermann und F. Damerow:
Ueber Phenylacetylsilber.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Silberverbindung des Phenylacetyls geben die chemischen Lehrbücher, auf die Untersuchungen Glaser's ¹⁾ gestützt, allgemein die Formel $2(C_6H_5Ag) + Ag_2O$, einer Verbindung von Phenylacetylsilber mit Silberoxyd, an, während man, nach den Untersuchungen des Einen von uns über die Silberverbindungen des Allylens und Propargyläthers, ²⁾ sowie Henry's ³⁾ über die des Propargylalkohols, auch für das Phenylacetylsilber die einfache Formel $C_6H_5C\equiv CAg$ erwarten sollte. Die Formel der Glaser'schen basischen Verbindung würde sich allerdings wohl damit erklären lassen, dass die Silberfällung aus ammoniakalischer Lösung stattfindet; aber das Gleiche ist ja auch für alle übrigen obengenannten Verbindungen der Fall, welche trotzdem ohne Weiteres die Formel der Ausgangssubstanz, in der ein Wasserstoff durch ein Silberatom ersetzt ist, ergaben.

Eine genauere Durchsicht von Glaser's Arbeit hat nun ergeben, das Glaser's Formel des Phenylacetylsilbers lediglich auf einem nicht näher aufgeklärten rechnerischen Irrthume beruht. Glaser hat nämlich für das Silbersalz gefunden:

Ag	51.65	51.63	51.53 pCt. ⁴⁾
----	-------	-------	--------------------------

und berechnet für die Formel $2(C_6H_5Ag) + Ag_2O$ 51.54 pCt. Silber. Diese Formel erfordert indessen gar nicht den von ihm berechneten Werth,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 155.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 266.

³⁾ Diese Berichte V, 571.

⁴⁾ Dieselbe Zahl ergab auch eine von uns ausgeführte Analyse von aus ammoniakalischer Lösung gefälltem Phenylacetylsilber: gef. 51.43 pCt. Silber.

sondern 66.46 pCt. Silber. Dagegen ist 51.54 pCt. Silber (richtiger 51.65) die für C_8H_5Ag berechnete Zahl und letztere Formel daher die einzig zulässige.

Hiermit schwindet wieder eine der Schwierigkeiten, welche die Formulirung der Silber- und Kupferverbindungen des Acetylene und seiner Homologen und Derivate bisher aufweist und die sich namentlich in den complicirten und recht verschiedenartigen Formeln ausdrückt, welche für die Silber- und Kupferverbindung des Acetylene selbst angegeben werden. Diese Formulirungsschwierigkeiten scheinen uns jedoch hauptsächlich nur daraus zu entspringen, dass man den Schwierigkeiten, welche einige dieser Verbindungen der Analyse darbieten, zu wenig Rechnung trägt. Bedenkt man nämlich, dass das höchst explosive Acetylen Silber das Trocknen nur im Exsiccator und keine sehr genaue Analyse gestattet, und dass auch das weniger explosive Acetylen Kupfer nur im Exsiccator getrocknet analysirt worden ist, so lässt sich aus der Gesammtheit der ermittelten Thatsachen kein ernstlicher Grund für die Annahme finden, dass dem aus ammoniakalischer Lösung gefällten Acetylen Silber und -Kupfer eine andere Formel als C_2Ag_2 resp. C_2Cu_2 mit Krystallwasser oder besser mehr oder weniger anhaftender Feuchtigkeit zukäme.

Miasnikoff¹⁾ hat bereits für

Acetylen Silber 88.2 88.3 87.2 89.0 88.4 pCt. Ag gefunden, welche Zahl der für die Formel C_2Ag_2 berechneten 89.97 pCt. Silber recht nahe kommt.²⁾ Blochmann³⁾ fand dagegen nur 84.3 und 84.6 pCt. Silber, etwas mehr als der Formel $C_2Ag_2 + H_2O$ entspricht (83.7 pCt. Silber). Für über Schwefelsäure getrocknetes Acetylen Kupfer findet Blochmann im Mittel von 4 Analysen 74.8 pCt. Kupfer; $C_2Cu_2 + H_2O$ erfordert 75.1 pCt. Kupfer. Dagegen giebt bei denjenigen Acetylen Derivaten (Homologen etc.), deren durch den Zutritt inerer Gruppen erheblich geschwächte Explosivität das Trocknen in der Wärme gestattet, sogleich auch die Analyse der Silber- und Kupferverbindungen Zahlen, welche der einfachen Metallsubstitution entsprechen. Ganz allgemein lautet daher die Regel wohl so, dass aus ammoniakalischer Lösung aller Acetylen Derivate immer solche Silber- resp. Kupferoxydulverbindungen gefällt werden, in denen soviel Wasserstoffe der Ausgangssubstanz durch Silber resp. Kupfer im Oxydulzustand äquivalent ersetzt sind, als dieselbe intacte $\equiv CH$ Gruppen enthielt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 332.

²⁾ Miasnikoff leitet aus diesen Analysen die Formel $C_2H_2Ag_2$ ab, während Blochmann irrthümlicher Weise angiebt, dass Miasnikoff die Formel C_4H_4Ag aufgestellt habe.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 177.

Phenylacetylsilber-Silbernitrat, $C_8H_5 \cdot C \equiv CAg, AgNO_3$.

Ehe wir den Irrthum in Glaser's Rechnung erkannten, versuchten wir, statt des vermeintlichen basischen Silbersalzes die normale Verbindung dadurch zu gewinnen, dass wir die Fällung des Phenylacetyls in neutraler Lösung vornahmen. Allerdings war zu vermuthen, dass hierbei in Folge der grossen Neigung dieser Verbindungen, Doppelsalze zu bilden, und in Analogie zu dem von dem Einen von uns und Kretschmer ¹⁾ am Propargyläther Festgestellten, sich eine Doppelverbindung des Phenylacetylsilbers mit Silbernitrat bilden würde. Letzteres ist in der That der Fall. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Phenylacetylen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung, so fällt zuerst, wie bei Glaser, eine amorphe Silberverbindung aus, die sich aber, sowohl unter der Flüssigkeit, wie auch für sich, nach ganz kurzer Zeit durchweg in hübsche weisse Nadelchen verwandelt. Dieselben, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ergaben: ²⁾

	Gefunden		Ber. für $C_8H_5Ag + AgNO_3$
Ag	57.37	57.19	57.00 pCt.
C	24.31	—	25.33 >
H	2.05	—	1.32 >
N	4.63	—	3.71 >

Mit verdünntem Ammoniak und etwas Alkohol übergossen, zerfallen die Krystalle zu den schleimigen Flocken der Glaser'schen Verbindung, während Silber und Salpetersäure in das Filtrat übergehen. In letzterem war, nach der Fällung des Silbers mit Salzsäure, Salpetersäure leicht in grossen Mengen nachzuweisen. Die bei der Spaltung entstandene unlösliche amorphe Silberverbindung enthielt ganz richtig:

	Gefunden	Ber. für C_8H_5Ag
Ag	51.04	51.65 pCt.

Die in das Filtrat übergegangene Silbermenge

	Gefunden	Ber. für 1 Mol. $AgNO_3$
Ag	27.41	28.45 pCt.

entsprach 1 Mol. Silbernitrat auf 1 Mol. Phenylacetylsilber, C_8H_5Ag . Die Formel der Doppelverbindung ist also: $C_8H_5Ag, AgNO_3$.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 158.

²⁾ Beim Erhitzen verpufft die Substanz zwar ziemlich heftig, doch lässt sie sich, wenn man sie für die Analyse mit einer genügenden Menge pulverigen Kupferoxyds mischt, ganz gut verbrennen.